

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Oktober 2001 (18.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/76773 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B05D 7/24**

[DE/DE]; Neue Strasse 21, 38100 Braunschweig (DE).
KLÄKE, Niklas [DE/DE]; Spinnerstrasse 40, 38114
Braunschweig (DE). **HÖPFNER, Katrin** [DE/DE]; Im
Unterdorf 7 A, 38527 Meine (DE). **KLAGES, Claus-Peter**
[DE/DE]; Lützkowstrasse 1, 38102 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04108

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. April 2001 (10.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
100 17 846.4 11. April 2000 (11.04.2000) DE

(71) Anmelder. (*für alle Bestimmungsstaaten mit Aus-
nahme von US*): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Leonrodstrasse 54,
80636 München (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **THYEN, Rudolf**

(54) Title: METHOD FOR DEPOSITING A POLYMER LAYER AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ABSCHIEDEN EINER POLYMERSCHICHT UND VERWENDUNG DERSELBEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for depositing a polymer layer by means of a filamented gas discharge and to the use of said method. A carrier gas and an organic compound is supplied for the discharge. The organic compound can be polymerised and is provided with a carbon double bond and is additionally provided with an oxygen-, nitrogen-, sulphur- or phosphor-containing functional group or a trifluoromethyl group.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und die Verwendung dieses Verfahrens zum Abscheiden einer Polymerschicht unter Einsatz einer filamentierten Gasentladung, bei der der Entladung ein Trägergas und eine organische Verbindung zugeführt wird, wobei die organische Verbindung polymerisierbar ist und sie eine Kohlenstoff-Doppelbindung und zusätzlich eine sauerstoff-, stickstoff-, schwefel-, oder phosphorhaltige funktionelle Gruppe oder eine Trifluormethylgruppe aufweist.



WO 01/76773 A2

Verfahren zum Abscheiden einer Polymerschicht und Verwendung derselben

5

10

Beschreibung

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abscheiden
15 einer Polymerschicht auf einem Substrat nach dem
Oberbegriff von Anspruch 1, sowie die Verwendung des
derart beschichteten Substrats gemäß den Ansprüchen 11
bis 17. Durch das erfindungsgemäße Schichtabscheide-
verfahren können plasmapolymerschichtete Substrate
20 mit einer sehr hohen Dichte an funktionellen Gruppen
bereitgestellt werden, welche als reaktive Ankergruppen
für nachfolgende Beschichtungen oder chemische
Reaktionen dienen. So können die funktionellen Gruppen
die Oberfläche entweder selbst hydrophil oder hydrophob
25 machen, oder sie können chemische Reaktionen eingehen
welche zur Ausbildung einer derartigen hydrophilen oder
hydrophoben Oberfläche führen. Ferner kann durch die
funktionellen Gruppen das Adsorptionsverhalten
gegenüber einer Vielzahl von Substanzen, wie zum
30 Beispiel Metallionen, organische Stoffe, Biomoleküle
etc. modifiziert werden und darüber eine haftfeste

Anbindung derselben realisiert werden. Das Verfahren findet bevorzugt bei solchen Substraten Anwendung, die von sich aus relativ inerte Oberflächen aufweisen, d.h. chemisch reaktionsträge sind, wie es bei gebräuchlichen Polymeren wie beispielsweise Polyolefinen oder fluorierten Polymeren im allgemeinen der Fall ist.

Stand der Technik

Bei Polymeroberflächen werden heute im wesentlichen zwei Wege beschritten, um Oberflächen mit funktionellen Gruppen zu versehen.

Ein bekannter Weg besteht in der Anwendung sogenannter Pfropfreaktionen, siehe hierzu J. Jaguar-Grodzinski: "Heterogeneous Modification of Polymers", S. 221-234, John Wiley & Sons, Chichester 1997, und auch den Übersichtsartikel von Y. Uyama, K. Kato und Y. Ikada, Advances in Polymer Science 137, S. 1-40, 1998. Dabei werden zunächst in einem ersten Verfahrensschritt auf der Oberfläche des festen Polymers kohlenstoffbasierte Radikalzentren wie zum Beispiel Alkylradikale erzeugt. Die Radikalerzeugung kann dabei durch reaktive chemische Initiatoren, durch photochemische Behandlung, oder durch plasmachemische Oberflächenbehandlungen in Niederdruck-Glimmentladungen, oder durch plasmachemische Oberflächenbehandlungen bei Atmosphärendruck wie zum Beispiel mittels Korona- bzw. Barrierenentladungen erfolgen.

In einem zweiten Verfahrensschritt lässt man auf die mit sehr reaktiven Radikalzentren versehene Polymer-

oberfläche eine Polymerkette aufwachsen. Hierzu kann man in einer ersten Variante die zuvor präparierte Oberfläche direkt mit polymerisierbaren organischen Verbindungen in Kontakt bringen. Die organischen
5 Verbindungen sind hierbei in flüssigem oder gasförmigem Zustand. In einer zweiten Variante wird die präparierte Oberfläche zuerst in Kontakt mit feuchter Luft gebracht, so dass sich Peroxide oder Hydroperoxide bilden, die anschließend thermisch oder photochemisch
10 unter Bildung reaktiver Oxydradikale dissoziieren können und, im Kontakt mit einer geeigneten organischen Verbindung, ebenfalls das Aufwachsen einer Polymerkette bewirken.

Ein zweiter bekannter Weg, die Oberflächen von unter
15 Umständen sehr reaktionsträgen Polymeren mit einer funktionellen Gruppe enthaltenen Schicht zu versehen, ist die sogenannte Plasmapolymerisation. Dabei werden, ausgehend von gasförmigen organischen Verbindung, die die gewünschte funktionelle Gruppe besitzen, durch
20 Anregung und Dissoziation in einem Plasma reaktive Spezies gebildet. Die reaktiven Spezies kondensieren auf der Oberfläche und bilden eine mehr oder weniger stark kovalent vernetzte Schicht. Dabei kann bei geeigneter Prozessführung erreicht werden, dass ein
25 Teil der funktionellen Gruppen erhalt bleibt.

Die in der abgeschiedenen Schicht verbleibenden funktionellen Gruppen können durch physikalische Verfahren wie zum Beispiel der Infrarotspektroskopie, nachgewiesen werden, siehe hierzu J.P.S. Baydal,
30 "Controlled Plasmachemical Deposition of Polymer

Coatings", IEEE Seminar Plasma Polymerization for the Future, IEEE, London, 1999, 2/1.

Plasmapolymerisationsverfahren arbeiten in der Regel mit Niederdruckplasmen und erfordern daher den Einsatz aufwendiger Vakuumapparaturen. Sie sind damit relativ
5 teuer, und besonders für die Behandlung von Niedrigpreisprodukten, wie zum Beispiel Verpackungsfolien, nicht wirtschaftlich.

Es ist bekannt, Polymerschichten mittels einer
10 Barrierenentladung bei Atmosphärendruck abzuscheiden (J. Salge, Surface and Coatings Technology, Heft 80, Seite 1, 1996). In dieser Veröffentlichung wurden der Entladung vorwiegend Kohlenwasserstoffe zugeführt, so zum Beispiel Acetylen.

15 Hydrophobe Schichten mit fluorierten Kohlenstoffgruppen aus Tetrafluorethen wurden ebenfalls bereits bei Atmosphärendruck abgeschieden, siehe hierzu R. Thyen, A. Weber und C.-P. Klages, Surface Coatings Technology, Heft 97, S. 426-434, 1997. In dieser Veröffentlichung
20 wurde Propargylalkohol zur Bereitstellung hydrophiler Gruppen eingesetzt. Propargylalkohol ist allerdings als Propinderivat (C-C Dreifach-bindung) radikalisch praktisch nicht polymerisierbar, anders als zum Beispiel Derivate der Acrylsäure oder der
25 Methacrylsäure mit C-C Doppelbindungen.

Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt das technische Problem zugrunde, ein Verfahren zum Abscheiden einer Polymerschicht unter Einsatz einer filamentierten Gasentladung bei
5 Atmosphärendruck bereitzustellen, welches die Nachteile nach dem Stand der Technik weitestgehend vermeidet. Das Verfahren soll ferner plasmapolymersbeschichtete Substrate, insbesondere plasmapolymersbeschichtete Polymere, bereitstellen, die eine sehr hohe Dichte an funktionellen Gruppen aufweisen.
10

Die Lösung dieses technischen Problems wird durch die in den unabhängigen Ansprüchen angegebenen Merkmale gelöst, wobei vorteilhafte Ausgestaltungen durch die Unteransprüche angegeben sind.

15 Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass sich die genannten Probleme nach dem Stand der Technik dadurch vermeiden lassen, dass zur Abscheidung der Plasmapolymerschicht eine filamentierte Gasentladung eingesetzt wird, dass der Entladung ein Trägergas und eine polymerisierbare
20 organische Verbindung zugeführt wird, und dass diese organische Verbindung eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen und zusätzlich einer sauerstoff-, stickstoff-, schwefel-, oder phosphorhaltige funktionelle Gruppe oder eine Trifluormethylgruppe
25 aufweist.

Eine derartige Lösung ist sehr überraschend. Filamentierte Gasentladungen, zum Beispiel filamentierte Barrierenentladungen, weisen eine statistische

Verteilung von transienten Mikroentladungen auf, den sogenannten Filamenten. Es ist dabei bekannt, dass in den Filamenten sehr hohe Stromdichten von 100 bis 1000 A/cm² bei sehr hohen Elektronendichten von 10¹⁴ bis 10¹⁵ cm⁻³ vorliegen. Es wäre daher aufgrund dieser extremen Plasmabedingungen zu erwarten, dass die funktionellen Gruppen der eingebrachten organischen Verbindung, beim Kontakt mit den hochenergetischen Partikeln der Gasentladung vollständig, oder zumindest in einem sehr erheblichen Maße, zerstört werden. Dies gilt in besonderem Maße für die recht fragilen funktionellen Gruppen wie beispielsweise die Epoxid-, die Carboxyl-, oder die primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe. In diesem Zusammenhang kann davon ausgegangen werden, dass zerstörte funktionelle Gruppen nicht mehr in nenneswertem Maße unter Plasmabedingungen erneut gebildet und damit wieder ersetzt werden, was insbesondere für die Epoxidgruppe gilt.

Das Verfahren kann bei oder nahe Atmosphärendruck betrieben werden, d.h. im Bereich von ca. 0,2 bar bis 2 bar, d.h. von 2x10⁴ Pa bis ca. 2x10⁵ Pa. Damit kann vorteilhafterweise auf den Einsatz aufwendiger, und die Produktion verteuender Vakuumanlagen verzichtet werden.

Als zu beschichtende Substrate sind insbesondere inerte Polymeroberflächen geeignet, so zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen oder Hochleistungskunststoffe wie Polyoxymethylen, Polyetherketon oder Polypropylen-sulfid.

Als Trägergas für die organische Verbindung können Edelgase wie zum Beispiel Argon gewählt werden. Von den Edelgasen ist bekannt, dass sie unter Normalbedingungen chemisch inert sind. Im plasmaangeregten Zustand können
5 sie jedoch sehr wohl chemische Reaktionen auslösen die zur Zerstörung von funktionellen Gruppen führen können.

Es hat sich jedoch überraschenderweise gezeigt, dass nicht nur Edelgase, sondern auch andere nichtschichtbildende Gase wie zum Beispiel schwach
10 oxidierend wirkendes CO_2 , sowie reduzierend wirkendes H_2 eingesetzt werden können. Auch Stickstoff, welcher aus wirtschaftlichen Gründen besonders vorteilhaft ist, und welcher unter Plasmabedingungen reaktive Spezies bildet, ist geeignet.

15 Es ist noch ungeklärt, warum die eingebrachten funktionellen Gruppen dem kombinierten Angriff des hochenergetischen Plasmas einerseits, und der reaktiven Spezies des oder der Trägergase andererseits standhalten können.

20 Die filamentierte Entladung kann mittels einer Sinusspannung angeregt werden. Im Hinblick auf das Ziel einer möglichst großen Dichte an funktionellen Gruppen auf der Polymerschicht hat es sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, eine gepulste Sinusspannung
25 einzusetzen. Dies soll nachfolgend erläutert werden.

Eine gepulste Sinusspannung ist gekennzeichnet durch eine Abfolge eines Zeitraums t_1 , während dessen eine Sinusspannung vorliegt, und eines Zeitraums t_2 , während

dessen keine Spannung anliegt. So wurden Beschichtungsversuche durchgeführt, bei denen $t_1=1$ ms konstant gehalten wurde, und der Zeitraum t_2 von 1 ms, 2 ms, 4 ms, 10 ms, 20 ms bis zu 50 ms variiert wurde.

5 Während des Zeitraums t_1 liegt ein filamentiertes Plasma vor, wohingegen während der Totzeit t_2 kein Plasma vorliegt. Es kann erwartet werden, dass der Übergang zwischen diesen Zeiträumen abrupt ist. Der Grund hierfür ist, dass die Mikroentladungen extrem

10 kurzlebig sind was sich physikalisch in einer Entladungsdauer von wenigen Nanosekunden äußert.

Allerdings konnte festgestellt werden, dass auch während t_2 die Schichtdicke zunahm, d.h. die Beschichtungsrate größer Null war. Das deutet darauf

15 hin, dass in den Pausen unversehrte und nicht angeregte Moleküle mit den auf der Oberfläche befindlichen, genügend stabilen Radikalzentren im Sinne einer klassischen radikalischen Polyaddition reagieren.

Als Ausgangssubstanz für die Abscheidung der mit dem

20 erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Plasma-polymerschicht dienen eine oder mehrere, mit funktionellen Gruppen versehene, radikalisch polymerisationsfähige Verbindung.

Die der Entladung zugeführte organische Verbindung,

25 muss eine polymerisationsfähige bzw. polymerisierbare Gruppe aufweisen. Für die Ankopplung der Verbindung an die auf der Oberfläche gebildeten Radikalzentren ist in besonderem Maße eine Kohlenstoff-Doppelbindung geeignet, wie sie zum Beispiel in Vinyl-, Allyl-,

Acryl-, oder Methacryl-Verbindungen vorliegt, da diese nach bisherigem Verständnis aufgespalten wird und das betreffende Kohlenstoffatom eine kovalente Bindung mit dem Radikal eingeht.

- 5 Die organische Verbindung besitzt ferner eine chemisch funktionelle Gruppe, die mindestens eines der Elemente O, N, S, P oder ein Halogen enthält.

Als sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen kommen insbesondere Epoxid-, Ether-, Keto-, Aldehyd-, Carboxyl-,
10 und Hydroxylgruppen in Betracht.

Geeignete stickstoffhaltige Gruppen sind zum Beispiel primäre, sekundäre und tertiäre Amino-, Nitril- und Nitrogruppen.

- Geeignete schwefelhaltige Gruppen sind zum Beispiel die
15 Thiol-, Mercapto-, Sulfonsäure-, Sulfon-, Sulfoxid- oder Thioether-Gruppen.

Als Beispiel für eine phosphorhaltige funktionelle Gruppe sei die Phosphatgruppe und die Phosphorsäure-estergruppe genannt.

- 20 Eine besonders interessante halogenhaltige Gruppe ist die Trifluormethylgruppe, da diese bei hinreichender Konzentration bzw. Dichte an der Oberfläche dieser eine sehr geringe Oberflächenspannung verleihen kann.

- Die genannten funktionellen Gruppen sind unter
25 Plasmabedingungen zum Teil sehr fragil und es sollte nach den obigen Erläuterungen zu erwarten sein, dass

sie die Entladung nicht unzerstört überdauern können. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese funktionellen Gruppen trotz der filamentierten Entladung weitgehend unzerstört in die Schicht eingebaut werden können.

- 5 Die Epoxidgruppe eignet sich zur Schichtabscheidung insbesondere deshalb, weil sie leicht kovalente Bindungen zur nachfolgenden Schicht ausbilden kann. Wird nachfolgend das erfindungsgemäße beschichtete Substrat mit einem Haftpartner in Kontakt gebracht, zum
10 Beispiel einer Lackierung, so eignen sich die Epoxidgruppen besonders dann, wenn es sich um einen Haftpartner auf Epoxidbasis handelt. So haftet zum Beispiel ein Lack auf Epoxidbasis besonders haftfest mit einem derartigen beschichteten Substrat mit
15 eingebauten Epoxidgruppen.

Die Wahl einer polymerisierbaren organischen Verbindung mit mindestens einer polaren Hydroxyl- oder Carboxylgruppe eignet sich besonders dann, wenn die Oberfläche des beschichteten Substrats hydrophil
20 ausgeführt werden soll.

Aminogruppen sind dann vorteilhaft, wenn die Plasmapolymerschicht nachfolgend mit einer Klebmasse auf Epoxidbasis versehen werden soll, da Epoxidgruppen sehr reaktiv gegenüber Aminogruppen sind. Ausserdem
25 lassen sich Aminogruppen zum Beispiel für die Immobilisierung von Proteinen einsetzen. Hierzu wird ausdrücklich auf die Veröffentlichung von Y. Uyama, K. Kato und Y. Ikada, Advances in Polymer Science 137, S. 28, 1998, verwiesen. Weiterhin können Aminogruppen auch

über eine Reaktion mit Cyanurchlorid zum Ankoppeln von Poly(ethylen)oxid-Ketten dienen, die wiederum die Adhäsion von Proteinen auf der Oberfläche stark reduzieren. Diesbezüglich wird ausdrücklich auf W.R. Gombotz et. al., J. Biomed. Mat. Res. 25, S. 1547, 1991 verwiesen.

Durch die Bereitstellung einer Plasmapolymeroberfläche mit einer hohen Dichte an funktionellen Gruppen gelingt eine haftfeste Verbindung mit Kontaktpartnern besonders gut. Eine Vielzahl von Beispielen für die Anwendung von Oberflächen mit aufgepfropften funktionellen Gruppen zeigt der eingangs zitierte Artikel von Uyama et. al. auf den ausdrücklich verwiesen wird. Die dort genannten Anwendungen, die vollumfänglich zum Inhalt dieser Anmeldung gemacht werden, lassen sich prinzipiell ebenfalls mit dem erfindungsgemäßen Verfahren realisieren. Hervorzuheben seien insbesondere die Förderung der Haftung von Klebmassen, zum Beispiel auf Epoxidbasis, auf solchen Oberflächen, die eine hohe Konzentration an Epoxidgruppen oder Aminogruppen aufweisen. Ein weiteres Beispiel sind Druckfarben, bevorzugt wasserbasierte Druckfarben, die auf Polymeroberflächen im allgemeinen nur eine sehr schlechte Haftung zeigen. Hier besteht die Möglichkeit, durch eine geeignete Abstimmung der funktionellen Gruppen in der abgeschiedenen Schicht auf die Struktur von gewissen Komponenten der Druckfarben eine maximale Haftung zu erzielen.

Weitere Anwendungsgebiete für die erfindungsgemäßen Plasmapolymerschichten sind ferner Verklebungen, und

zwar sowohl derartige Verklebungen bei denen eine zusätzliche Klebmasse erforderlich ist, als auch derartige Verklebungen, bei denen die Polymerschicht selbst die klebende Wirkung entfaltet (sogenannte
5 Autoadhäsionsverbindungen). Weitere Beispiele sind haftfeste Verbindungen mit aufzubringenden Druckfarben oder eines metallischen Überzugs bzw. einer Metallisierung.

Auch können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren
10 biokompatible Schichten bereitgestellt werden, die zum Beispiel auf Implantaten für biomedizinische Anwendungen vorgesehen sind. So kann es je nach Anwendungsfall bei diesen Implantaten wünschenswert sein, dass sich dort Proteine, organische Zellen oder
15 Zellkulturen abscheiden lassen, nicht abscheiden lassen, oder nur spezielle Vertreter derselben abscheiden lassen. So ist es zum Beispiel für den Fall, dass das Implantat fest mit dem Bindegewebe verankert werde soll wünschenswert, dass die Oberfläche mit
20 funktionellen Gruppen versehen wird die die Anheftung von Zellen unterstützen. Weiterhin kann durch die Beladung mit einem Antibiotikum oder einem Wachstumsfaktor die Oberfläche zusätzliche Funktionen erfüllen. Die konkreten Zusammenhänge zwischen der Art
25 der funktionellen Gruppe auf der Oberfläche einerseits, und der Haftung des biologischen Materials wie Proteine oder Zellen andererseits, wird zum Beispiel in C.-P. Klages, Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 30, S. 767, 1999, ausführlich beschrieben, so dass diesbezüglich
30 ausdrücklich auf diesen Artikel verwiesen wird. Als ein

Beispiel sei hier die kovalente Immobilisierung von Collagen durch Carboxylgruppen genannt.

Die Einbringung der organischen Verbindung erfolgt entweder gasförmig oder als Aerosol. Ein gasförmiges
5 Einbringen bietet sich dann an, wenn der Dampfdruck hinreichend hoch ist, so zum Beispiel bei zahlreichen Monomeren. Das Trägergas wird hierzu durch die meist flüssige organische Verbindung geleitet. Ein Einbringen als Aerosol ist bei hochmolekularen Verbindungen mit
10 niedrigem Dampfdruck von Vorteil, so bei vielen Dimeren oder Polymeren. Erfolgt die Einbringung als Aerosol, so lässt sich dabei meist eine hohe Beschichtungsrate realisieren.

Als filamentierte Gasentladung kann eine filamentierte
15 Barrierenentladung gewählt werden, vgl. **Fig. 1** und das Ausführungsbeispiel. Unter einer Barrierenentladung wird eine solche Gasentladung verstanden, wie sie von H. Gobrecht et. al., "Über die stille Entladung in Ozonisatoren", Ber. Bunsenges. 68, S. 55-63, 1965,
20 beschrieben wird.

Weiterhin kann auch eine elektronisch gesteuerte Bogenentladung gewählt werden. Bei dieser wird gemäß **Fig. 2** eine elektronisch gesteuerte Hochspannung U an zwei Hochspannungselektroden 6, 6' angelegt. Die in der
25 Bogenentladung erzeugten aktivierten Gasteilchen werden mit Hilfe eines starken Gasstromes 7 auf die zu beschichtende Substratoberfläche 8 transportiert. Die aktivierten Gasteilchen schnüren sich dabei zu dünnen Entladungskanälen 9 zusammen, so dass auch hier eine

filamentierte Entladungsform vorliegt. Vorteil dieser Entladungsanordnung ist, dass die Elektroden 6, 6' selbst deutlich weniger beschichtet werden als bei der filamentierten Barrierenentladung. Dies führt vorteilhafterweise zu einem geringeren Wartungsbedarf der Anordnung was ein wirtschaftliches Arbeiten im Dauerbetrieb ermöglicht.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert werden.

- 10 In einem Vorversuch wird eine ca. 1 μm dicke Schicht aus einer zehnprozentigen Polymerlösung von Polyglycidyl-methacrylat (abgekürzt Poly-GMA) in Methylethylketon (MEK) dadurch hergestellt, dass ein Siliciumplättchen in die Lösung des Polymers in Butanon
15 getaucht wird. Mittels Infrarotspektroskopie wurde durch Bestimmung der Absorption der charakteristischen Wellenzahlen von 850 cm^{-1} und 910 cm^{-1} der Epoxidgruppe eine Epoxid-Konzentration von 7,0 mmol/g ermittelt. Es kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass
20 das Polymer und die abgeschiedenen Schichten gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren eine gleiche Dichte aufweisen. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass bei der Schichtbildung aus der Polymerlösung die Epoxidgruppen nahezu vollständig erhalten bleiben.
- 25 Bei einem ersten Beschichtungsvorgang wurde eine filamentierte Barrierenentladung eingesetzt, wobei die eingesetzte Anordnung in Fig. 1 gezeigt ist. Die Elektroden sind zwei keramikisolierte Stäbe 1, 1' von 15 cm Länge die mit ihrer Längsachse parallel zur

Substratoberfläche angeordnet sind. Die Blickrichtung in **Fig. 1** ist die Richtung dieser Längsachsen. Die Stäbe 1, 1' sind 1,5 cm breit und weisen einen gegenseitigen Abstand von 0,3 cm auf. Der Abstand der Elektroden 1, 1' vom Substrat 2 beträgt 0,9 cm, wobei der Substrattisch 3 mit einer Geschwindigkeit von 1 cm/s unter den Elektroden hin- und herbewegt wird. Die Bewegung des Substrattisches 3 ist durch den horizontalen Doppelpfeil unterhalb des Substrats 2 angedeutet. Die Elektroden 1, 1' werden von einem Hochspannungsgenerator mit sinusförmiger Wechselspannung U von 5 bis 10 kV der Frequenz $f=38$ kHz versorgt, wobei die primärseitige Leistung ca. 40 W beträgt.

Stickstoff wird bei einer Raumtemperatur von 23°C durch einen Behälter mit dem flüssigen Monomer Glycidylmethacrylat (GMA) geleitet. Der mit dem gasförmigen GMA beladene Stickstoff wird mit einem Gasfluss von 10 l/min durch die Gasdusche 4 zwischen den Elektroden 1 hindurch in die Entladungszonen 5, 5' geleitet wo das Substrat 2 beschichtet wurde.

Als Substrate wurden Polymerfolien wie Polyethylen und Polypropylen gewählt. Bei einem einzelnen Durchlauf der Substrate 2 durch den Entladungsbereich 5, 5' kann eine dünne Schicht von ca. 10 nm Dicke hergestellt werden. Durch mehrere Durchläufe kann die Dicke der abgeschiedenen Schicht entsprechend erhöht werden.

Mittels Infrarotspektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die auf diese Weise abgeschiedene Schicht

eine Konzentration von 1,26 mmol/g aufwies. Dies ist ca. 18 % des Wertes, wie er im Vorversuch bei Poly-GMA ermittelt wurde. Bei der Abscheidung der Poly-GMA-Schicht konnte davon ausgegangen werden, dass bei der
5 Schichtbildung die Epoxidgruppen nahezu vollständig erhalten blieben. Die geringere Konzentration bei der erfindungsgemäß abgeschiedenen Schicht bedeutet, dass ein beachtlicher Teil der funktionellen Gruppen die Entladung unzerstört überdauert und in die Schicht
10 eingebaut wurden

Das erfindungsgemäße Schichtabscheideverfahren gut geeignet ist, plasmapolymersbeschichtete Substrate mit einer hohen Zahl an Epoxidgruppen zur Verfügung zu stellen.

15 Bei einem zweiten Beschichtungsvorgang wurde die Entladung bei ansonsten unveränderten Prozessparametern nicht mit einer kontinuierlichen Sinusspannung, sondern mit einer gepulsten Sinusspannung betrieben. Die Pulszeit betrug 1 ms bei einer Pulsfrequenz von 20 Hz.
20 Die Auswertung der Infrarotspektren ergab, dass die Konzentration der Epoxidgruppen nunmehr 6,3 mmol/g betrug. Mit der gepulsten Spannung konnte damit eine weit höhere Konzentration an Epoxidgruppen an der Oberfläche des Substrats bereitgestellt werden als mit
25 einfacher Sinusspannung. Offenbar überlebte hierbei ein weit größerer Anteil der über die organische Verbindung eingebrachten funktionellen Gruppen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Abscheiden einer Polymerschicht unter Einsatz einer filamentierten Gasentladung, bei der
5 der Entladung ein Trägergas und eine organische Verbindung zugeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die organische Verbindung polymerisierbar ist, und dass sie eine Kohlenstoff-Doppelbindung und
10 zusätzlich eine sauerstoff-, stickstoff-, schwefel-, oder phosphorhaltige funktionelle Gruppe oder eine Trifluormethylgruppe aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die sauerstoffhaltige funktionelle Gruppe eine
15 Epoxid-, Ether-, Keto-, Aldehyd-, Carboxyl-, oder Hydroxylgruppe ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die stickstoffhaltige funktionelle Gruppe eine Amino-, Nitril-, oder Nitrogruppe ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**,
20 dass die schwefelhaltige funktionelle Gruppe eine Thiol-, Mercapto-, Sulfonsäure-, Sulfon-, Sulfoxid- oder Thioethergruppe ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die phosphorhaltige Gruppe eine Phosphatgruppe
25 oder eine Phosphorsäureestergruppe ist.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Gasdruck von 2×10^4 Pa bis 2×10^5 Pa gewählt wird.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die organische Verbindung gasförmig oder als Aerosol eingebracht wird.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Entladung gepulst betrieben wird.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Trägergas Stickstoff zugeführt wird.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Abscheidung unter Einsatz einer filamentierten Barrierenentladung erfolgt.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Abscheidung unter Einsatz einer elektronisch gesteuerten Bogenentladung erfolgt.
12. Verwendung der gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten Polymerschicht zur Aufbringung einer haftfesten Lackierung, insbesondere einer Lackierung auf Epoxidbasis.

13. Verwendung der gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten Polymerschicht für Verklebungen, insbesondere für Verklebungen unter Einsatz von Klebmassen auf Epoxidbasis
- 5 14. Verwendung der gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten Polymerschicht für Verklebungen ohne zusätzliche Klebmasse
- 10 15. Verwendung der gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten Polymerschicht zum Aufbringen von Druckfarben, insbesondere von Druckfarben auf Wasserbasis.
16. Verwendung der gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten Polymerschicht zur Aufbringung einer haftfesten Metallisierung.
- 15 17. Verwendung der gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten Polymerschicht als biokompatible Schicht, insbesondere als biokompatible Schicht auf Implantaten.
- 20 18. Verwendung der gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten Polymerschicht zur Beeinflussung der Anlagerung von Proteinen und Zellen.

1/1

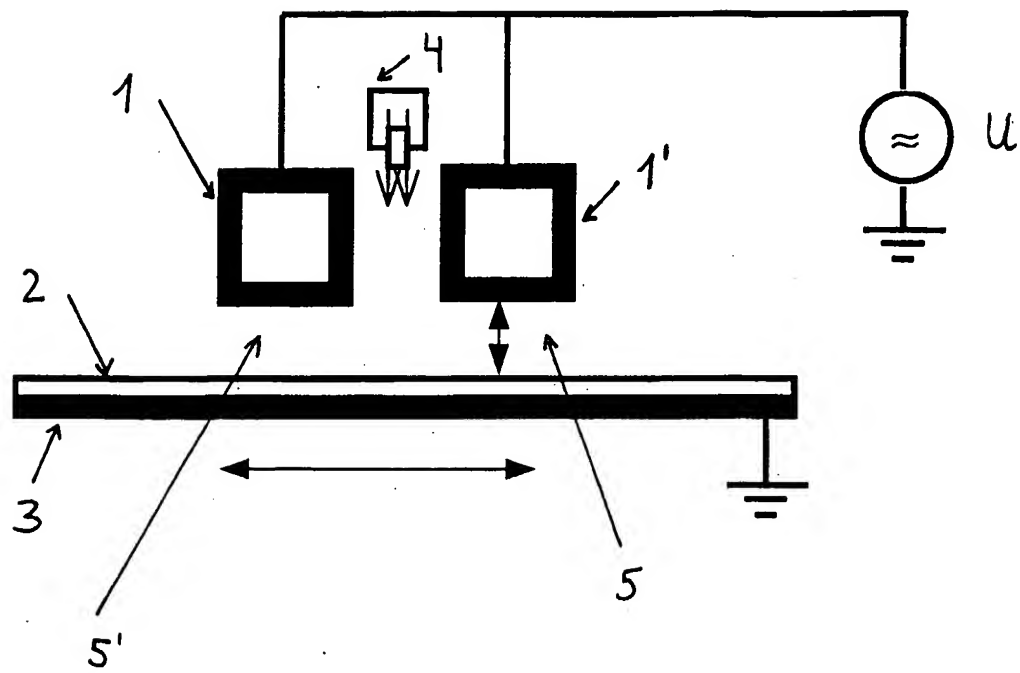


Fig. 1

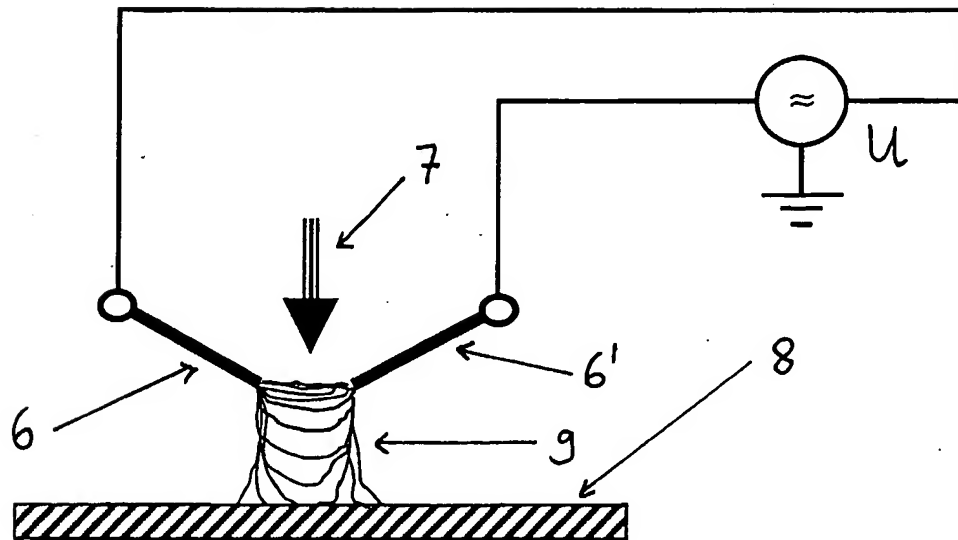


Fig. 2